

Rec'd PCT/PTO 14 DEC 2004

PCT/EP 03 / 06 176

10/517963



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1200 Wien, Dresdner Straße 87

REC'D 04 AUG 2003

WIPO

PCT

Kanzleigeühr € 33,00

Gebührenfrei

gem. § 14, TP 1. Abs. 3

Geb. Ges. 1957 idgF.

EPO-BERLIN

08-07-2003

Aktenzeichen A 903/2002

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma Agrolinz Melamin GmbH
in A-4021 Linz, St.-Peter-Straße 25
(Oberösterreich),**

am **14. Juni 2002** eine Patentanmeldung betreffend

"Verfahren zur Härtung von Aminoplasten",

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der
ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten
Beschreibung übereinstimmt.

Österreichisches Patentamt

Wien, am 6. Juni 2003

Der Präsident:

i. A.



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

HRNCIR
Fachoberinspektor



BEST AVAILABLE COPY

A 903/2002
Int. Cl.:**Urtext****AT PATENTSCHRIFT****11 Nr.**

(73) Patentinhaber: Agrolinz Melamin GmbH
A-4021 Linz, AT

(54) Gegenstand : Verfahren zur Härtung von Aminoplasten

(61) Zusatz zu Patent Nr.

(66) Umwandlung aus GM

(62) Ausscheidung aus :

(22) (21) Angemeldet am:

(30) Priorität :

(42) Beginn der Patentdauer :

Längste mögliche Dauer :

(45) Ausgegeben am :

(72) Erfinder :

(60) Abhängigkeit :

(56) Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht
gezogen wurden:

Verfahren zur Härtung von Aminoplasten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Härtung von Aminoplasten sowie Aminoplasticerzeugnisse, die nach dem Verfahren hergestellt werden.

Aminoplaste wie Melamin-Formaldehyd-Harze oder Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze [Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (1987), Vol. A2, 130-131] sind bekannt. Von Nachteil bei der Herstellung von Erzeugnissen aus Melaminharzen ist die schwierige Verarbeitbarkeit nach üblichen thermoplastischen Verarbeitungsverfahren wie Extrusion, Spritzguss oder Blasformen. Niedermolekulare Melaminharz-Vorkondensate besitzen eine zu geringe Schmelzviskosität für diese Verarbeitungsverfahren und können lediglich als hochgefüllte Formmassen bei langen Zykluszeiten unter Härtung der Erzeugnisse verarbeitet werden (Woebcken, W., Kunststoff-Handbuch Bd. 10 "Duroplaste", Carl Hanser Verl. München 1988, S. 266-274).

Fasern [DE 195 15 277 A1, EP 0 093 965 A2], Schäume oder Beschichtungen [DE 24 22 803 B1] aus Melaminharzen können auf Grund der niedrigen Schmelzviskosität der Melaminharzvorkondensate nur ausgehend von Lösungen der Melaminharzvorkondensate unter Aushärtung während der Formgebung hergestellt werden.

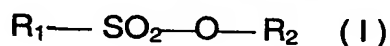
Bekannte Härter bei der Herstellung von Melaminharzfasern sind organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Amidosulfonsäuren oder Aminosäuren [DE 195 15 277 A1] oder Alkalisalze wie Alkalidisulfite, Alkaliphosphate oder Alkalipolyphosphate [EP 0 093 965 A2].

Weiterhin bekannt ist die Anwendung von Iodoniumsalzen (DE 100 63 066) oder blockierter Sulfonsäuren (WO 00 10 972) als Komponente strahlungsempfindlicher polymerisierbarer oder vernetzbarer Rezepturen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Härtung von Aminoplasten, bei dem lösungsmittelfreie dünne Aminoplastschichten oder Aminoplastfäden gehärtet werden können.

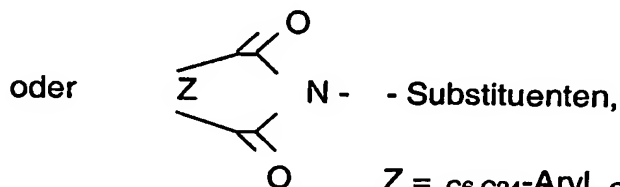
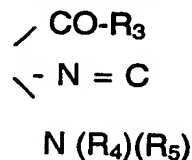
Die Aufgabe wurde durch ein Verfahren zur Härtung von Aminoplasten gelöst, bei dem erfindungsgemäss Schichten mit Schichtdicken bis 300 μm oder Fäden bzw. Faserfibrille mit einem Durchmesser bis 300 μm aus

- a) 95 bis 99,95 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Aminoplastpolykondensaten mit Molmassen von 300 bis 300000
 b) 5 bis 0,05 Masse% durch aktinisches Licht aktivierbare Härter, bestehend aus
 b1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, Biphenyl oder Alkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl, Substituenten,



$Z = C_6-C_{24}\text{-Aryl}, C_2-C_4\text{-Alkyl}, C_2-C_4\text{-Alkenyl}, C_7-C_8\text{-Bicycloalkenyl},$

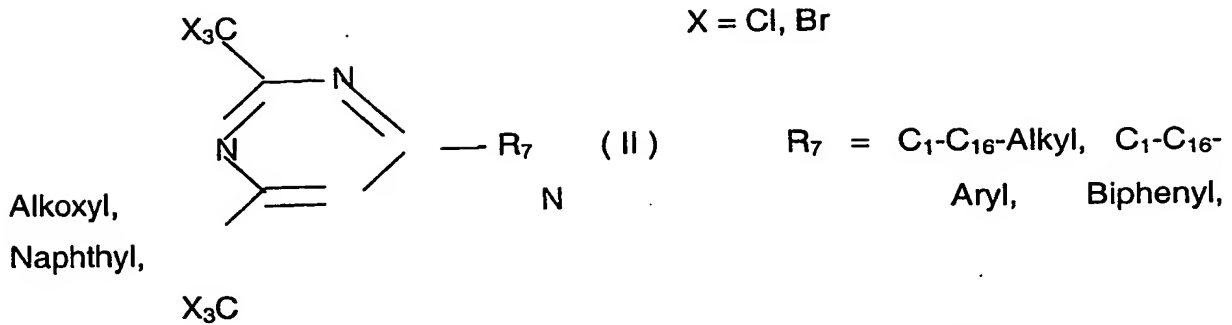
wobei R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

$R_4 = H, C_1-C_{12}\text{-Alkyl}, \text{Phenyl}, C_2-C_9\text{-Alkanoyl oder Benzyl},$

$R_5 = H, C_1-C_{12}\text{-Alkyl oder Cyclohexyl},$

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann,

- b2) Halogen-substituierten Triazinderivaten der allgemeinen Formel (II)



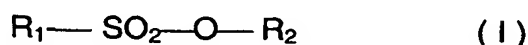
b3) Oniumsalzen vom Typ Aryldiazoniumsalze, Diarylhaloniumsalze, Triarylsulfoniumsalze, Triarylselenoniumsalze und/oder N-Alkoxypyridiniumsalze, und gegebenenfalls

- c) 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, nichtmodifizierte und/oder modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, und/oder
- d) 0,1 bis 5 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, Nanopartikel in Form von Schichtsilikaten, hydrophilen oder hydrophoben synthetischen Kieselsäuren, Calciumcarbonat oder Metalloxiden vom Typ ZnO, SnO, Al₂O₃ oder TiO₂,

durch Bestrahlung mit aktinischem Licht bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Aminoplastpolykondensats und der thermoinduzierten Zersetzungstemperatur der Licht aktivierbaren Härter gehärtet und gegebenenfalls einer thermischen Nachhärtung unterhalb 250°C unterzogen werden.

Geeignete Lichtquellen sind Punktlichtquellen und flächenförmige Strahler. Beispiele für geeignete Lichtquellen sind Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilberstrahler im Niederdruck, Mitteldruck- und Hochdruckbereich, die gegebenenfalls mit Metallhalogeniden dotiert sein können, wie Metall-Halogenlampen, mikrowellenangeregte Metaldampflampen, Excimer-Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenz-Lampen, Argonglühlampen, Blitzlampen, und Laserlichtquellen wie Excimer-Laser.

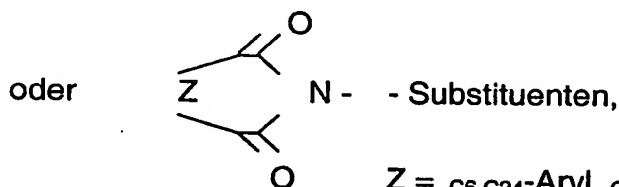
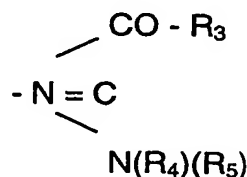
Bei dem Verfahren zur Härtung von Aminoplasten werden als Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



blockierte Sulfonsäuren bevorzugt, in denen die Substituenten

R_1 = unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl, Substituenten



$Z = C_6$ - C_{24} -Aryl, C_2 - C_4 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, C_7 - C_8 -Bicycloalkenyl,

wobei

R_3 = C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl und/oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder H_2N -CO-NH-, -CN, C_2 - C_5 -Alkyloyl, Benzoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Morpholino-, Piperidino-, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy-, Phenoxy-, oder H_2N -CO-NH-,

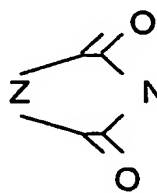
$R_4 = \text{H, C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl, Phenyl, C}_2\text{-C}_9\text{-Alkanoyl oder Benzyl,}$

$R_5 = \text{H, C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl oder Cyclohexyl,}$

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann.

Beispiele für bevorzugte blockierte Sulfonsäuren sind Benzilmonoximtosylat, Benzil-monoxim-p-dodecylbenzolsulfonat, 4-Nitroacetophenonoximtosylat, α -Tosyloxyimino-capronsäureethylester, α -Cyclohexylsulfonyloxyimino-phenylelessigsäure-ethylester, α -(4-Chlorphenylsulfonyloxyimino)capronsäurephenylester, 4,4-Dimethylbenzilmonoxim-tosylat, Dibenzylketonoxim-tosylat, Acetonoxim-p-benzoylbenzolsulfonat, α -Tetralonoxim-tosylat, Anthrachinonmonoxim-tosylat, Thioxanthonoxim-tosylat, α -(p-Toluolsulfonyloxyimino)benzylcyanid, α -(4-Nitrobenzolsulfonyloxyimino)benzylcyanid, α -(Benzolsulfonyl-oxyimino)-4-chlorbenzylcyanid, α -(Benzolsulfoxyimino)-2,6-dichlorbenzylcyanid, α -(2-Chlorbenzolsulfonyloxyimino)-4-methoxybenzylcyanid, 4-Chlor- α -trifluor-acetophenon-oxim-benzolsulfonat, Fluorenoxim-tosylat, α -(Benzolsulfonyloxyimino)ureidocarbonyl-acetonitril, α -(p-Toluolsulfonyloxyimino)-benzoylacetonitril, 2,3-Dihydro-1,4-naphthochinon-monoxim-tosylat, Acetophenonoximtosylat, Chromanoximtosylat, 2-Nitrobenzylsulfonat, 2,6-Dinitrobenzylbenzolsulfonat, 4-Nitrobenzyl-9,10-dimethoxyanthracen-2-sulfonat, 2-Methylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril, 4-Cyclohex-1-enyl-2-methylsulfonyl-oxyimino-but-3-enitril, 4-Furan-2-yl-isopropylsulfonyloxyimino-but-3-enitril und 2-Penta-fluor-phenylsulfonyloxyimino-4-phenyl-but-3-enitril.

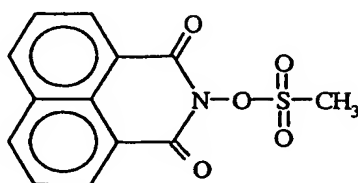
Ein Beispiel für bevorzugte blockierte Sulfonsäuren, bei denen R_2 ein



N - - Substituent ist,

$Z = \text{C}_6\text{-C}_{24}\text{-Aryl, C}_2\text{-C}_4\text{-Alkyl, C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl, C}_7\text{-C}_8\text{-Bicycloalkenyl,}$

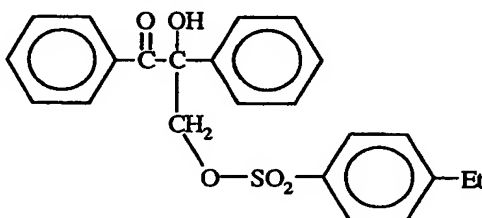
ist die blockierte Sulfonsäure der Struktur



Besonders bevorzugt werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



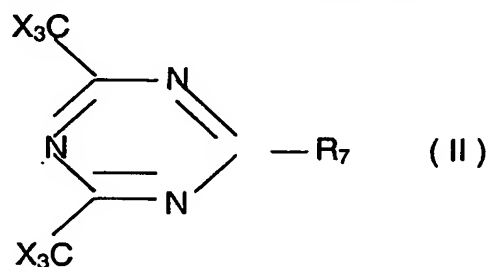
bei denen die blockierten Sulfonsäuren Säurebildner der Formel



sind.

Beispiele für Halogen-substituierte Triazinderivate, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren als durch aktinisches Licht aktivierbare Härter eingesetzt werden können, sind 1,3,5-Tribrommethyl-2,4,6-triazin und 1,3,5-Trichlormethyl-2,4,6-triazin.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten werden als Halogen-substituierte Triazinderivate der allgemeinen Formel (II)



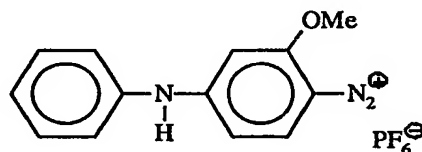
Triazinderivate bevorzugt, bei denen

X = Cl und R₇ = p-Methoxyphenyl - bedeuten.

Beispiele für Oniumsalze, die bei dem erfindungsgemässen Verfahren als durch aktinisches Licht aktivierbare Härter eingesetzt werden können, sind

- Aryldiazoniumsalze wie Phenyldiazoniumhexafluoroarsenat, Toluylidiazoniumtetrafluoroborat und Phenyldiazoniumhexafluorophosphat,
- Diarylhaloniumsalze wie 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-hexafluorophosphat, 4-Isobutylphenyl-4'-methylphenyliodonium-4-chlorophenylsulfonat, 4-(-Methyl-but-2-yl)phenyl-4'-methylphenyliodonium-nonafluorobutylsulfonat, Diphenylbromoniumhexafluoroantimonat, Diphenyliodonium-8-anilinonaphthalin-1-sulfonat, Diphenyl-iodonium-9,10-dimethoxyanthracen-2-sulfonat und Diphenylchloroniumhexafluoroantimonat,
- Triarylsulfoniumsalze wie Tris(4-methoxyphenyl)sulfonium-hexafluoroarsenat, 3,5-Di-methyl-4-hydroxyphenylsulfonium-hexafluorophosphat und Benzyl(p-hydroxyphenyl)-methylsulfonium-hexafluoroantimonat,
- Triarylselenoniumsalze wie 3,5-Diphenyl-4-hydroxyphenylsulfonium-tetrafluoroborat und Tris(4-ethoxyphenyl)sulfonium-hexafluorophosphat,
- N-Alkoxypyridiniumsalze wie N-Ethoxypyridinium-tetrafluoroborat oder N-Methoxy-pyridinium-hexafluorophosphat.

Bevorzugtes Oniumsalz als Härter ist das Oniumsalz der Formel



Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten eingesetzten Aminoplastpolykondensate mit Molmassen von 300 bis 300000 sind bevorzugt Polykondensate von Melaminharzen, Harnstoffharzen, Cyanamidharzen, Dicyandiamidharzen, Sulfonamidharzen und/oder Guanaminharzen.

Als Melaminharze werden Polykondensate aus Melamin bzw. Melaminderivaten und C₁-C₈-Aldehyden mit einem Molverhältnis Melamin bzw. Melaminderivat / C₁-

C₈-Aldehyden 1 : 1,5 bis 1: 6 sowie deren partielle Veretherungsprodukte bevorzugt, wobei die Melaminderivate durch Hydroxy-C₁-C₁₀-alkylgruppen, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl-(oxa-C₂-C₄-alkyl)₁₋₅-gruppen und/oder durch Amino-C₁-C₁₂-alkylgruppen substituierte Melamine, Ammelin, Ammelid, Melem, Melon, Melam, Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin, und/oder Butyroguanamin sein können, und die C₁-C₈-Aldehyde insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Furfurol, Glyoxal und/oder Glutaraldehyd, besonders bevorzugt Formaldehyd, sind.

Die Melaminharze können ebenfalls 0,1 bis 10 Masse%, bezogen auf die Summe von Melamin und Melaminderivaten, eingebaute Phenole und/oder Harnstoff enthalten. Als Phenolkomponenten sind dabei Phenol, C₁-C₉-Alkylphenole, Hydroxyphenole und/oder Bisphenole geeignet.

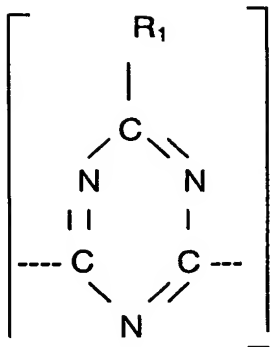
Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Harnstoffharze sind neben Harnstoff-Formaldehyd-Harzen ebenfalls Mischkondensate mit Phenolen, Säureamiden oder Sulfonsäureamiden.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Sulfonamidharze sind Sulfonamidharze aus p-Toluolsulfonamid und Formaldehyd.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Guanaminharze sind Harze, die als Guanaminkomponente Benzoguanamin, Acetoguanamin, Tetramethoxymethylbenzoguanamin, Caprinoguanamin und/oder Butyroguanamin enthalten.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Anilinharze sind Anilinharze, die als aromatische Diamine neben Anilin ebenfalls Toluidin und/oder Xylidine enthalten können.

Mit besonderem Vorteil werden bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten Polykondensate von Melaminharzen eingesetzt, die Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern sind, wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
Phthalimido-.

Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl,$ $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-$
 $NH-,$
 $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

$R_3 = C_1-C_{18} - Alkyl, H;$

$R_4 = C_2-C_{18}-Alkylen, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[-O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2-]_n-,$

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

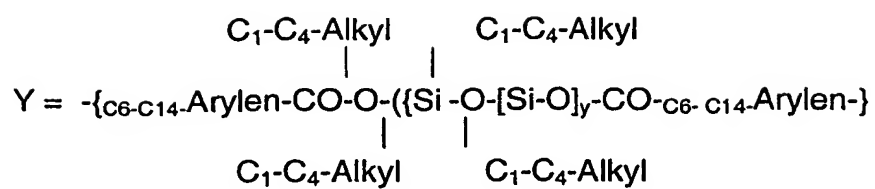
wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-[(X)_r-O-CO-$
 $(Y)_s-CO-O-(X)_r]-,$

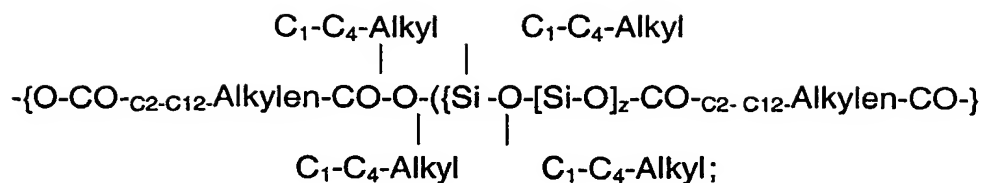
bei denen

$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}];$

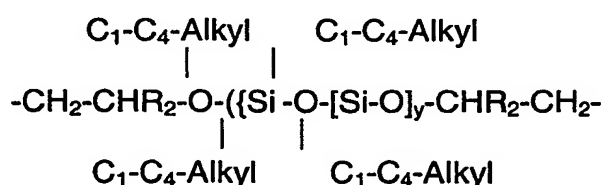


oder



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_{2\text{-C}_4}$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

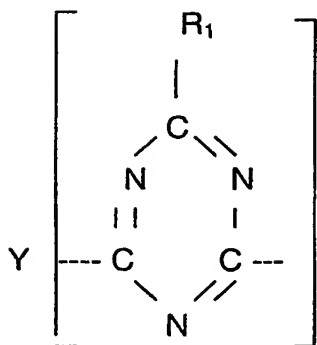
- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen
vom Typ

$\text{-C}_{2\text{-C}_8}\text{-Alkyl}\text{-O-C}_{6\text{-C}_{18}}\text{-Aryl}\text{-O-C}_{2\text{-C}_8}\text{-Alkyl}\text{-}$ Sequenzen;

durch Brückenglieder $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ oder $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$ und $\text{-NH-CHR}_2\text{-NH-}$ sowie gegebenenfalls $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-CHR}_2\text{-NH-}$, $\text{-NH-CHR}_2\text{-O-C}_{5\text{-C}_{18}}\text{-Alkyl}\text{-NH-}$ bzw. $\text{-NH-C}_{5\text{-C}_{18}}\text{-Alkyl}\text{-NH-}$ zu 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten $R_3 : R_4 = 20 : 1$ bis $1 : 20$ beträgt, und der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder $\text{-NH-CHR}_3\text{-O-R}_4\text{-O-CHR}_3\text{-NH-}$ 5 bis 95 Mol% beträgt.

Die endständigen Trinzinsegmente in den Polytriazinethern sind Triazinsegmente der Struktur



Y = -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH sowie gegebenenfalls -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

-NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH,

R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-

Succinimido-, -NH-CO-R₃, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

-NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

R₂ = H, C₁-C₇ - Alkyl;

R₃ = C₁-C₁₈ - Alkyl, H;

R₄ = C₂-C₁₈-Alkylen, -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n -, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n -, -[O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n -,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n -,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n -,

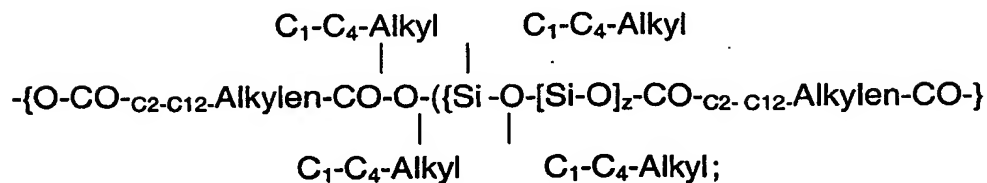
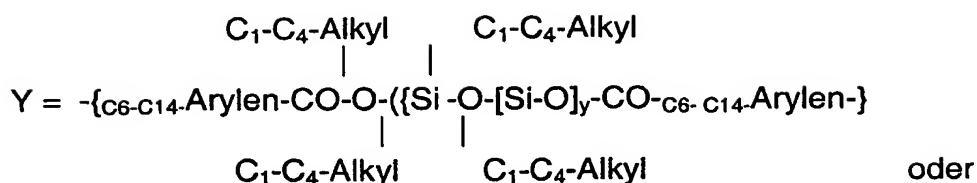
wobei n = 1 bis 200;

Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ,

bei denen

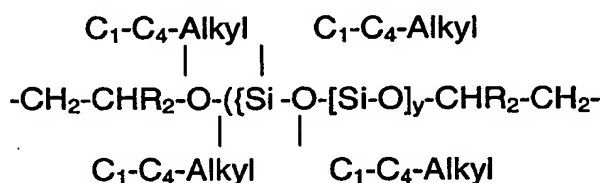
X = {(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈} oder

-{(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈};



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen,

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen
vom Typ



bilden.

Die bei dem erfindungsgemässen Verfahren eingesetzten 4- bis 1000-Kern-Polytriazinether können durch Veretherung von Melaminharzvorkondensaten mit $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoholen, gegebenenfalls unter nachfolgender partieller Umetherung mit $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ -Alkoholen, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Diolen, mehrwertigen Alkoholen vom Typ Glycerin oder Pentaerythrit, $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ -Ami-noalkoholen, Polyalkylenglycolen, Hydroxyendgruppen

enthaltenden Polyestern, Siloxanpolyestern, Siloxanpolyethern, Melamin-Alkylenoxid-Addukten und/oder Zweikernphenol-Alkylenoxidaddukten und/oder Umsetzung mit C₅-C₁₈-Diaminen und/oder Bisepoxiden, und nachfolgende thermische Kondensation der modifizierten Melaminharzkondensate in der Schmelze im kontinuierlichen Knetzer bei Temperaturen von 140 bis 220°C hergestellt werden.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind C₂-C₂₀-Olefin - Maleinsäureanhydrid-Copolymere oder Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₈-C₂₀-Vinylaromaten.

Beispiele für die C₂-C₂₀-Olefin - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten, Diisobuten, Hexen-1, Octen-1, Hepten-1, Penten-1, 3-Methylbuten-1, 4-Methylpenten-1, Methylethyl-penten-1, Ethylpenten-1, Ethylhexen-1, Octadecen-1 und 5,6-Dimethylnorbornen.

Beispiele für die C₈-C₂₀-Vinylaromaten - Komponenten, die in den Maleinsäureanhydrid-Copolymeren enthaltenen sein können, sind Styren, α -Methylstyren, Dimethylstyren, Isopropenylstyren, p-Methylstyren und Vinylbiphenyl.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten modifizierten Maleinsäureanhydrid-Copolymere sind partiell oder vollständig veresterte, amidierte bzw. imidierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere.

Besonders geeignet sind modifizierten Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und C₂-C₂₀-Olefinen bzw. C₈-C₂₀-Vinylaromaten mit einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1 : 9 und Molmassen-Gewichtsmitteln von 5000 bis 500000, die mit Ammoniak, C₁-C₁₈-Monoalkylaminen, C₆-C₁₈-aromatischen Monoaminen, C₂-C₁₈-Monoaminoalkoholen, monoaminierten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse

von 400 bis 3000, und/oder monoveretherten Poly(C₂-C₄-alkylen)oxiden einer Molmasse von 100 bis 10000 umgesetzt worden sind, wobei das Molverhältnis Anhydridgruppen Copolymer / Ammoniak, Aminogruppen C₁-C₁₈-Monoalkylamine, C₆-C₁₈-aromatische Monoamine, C₂-C₁₈-Monoaminoalkohole bzw. monoaminiertes Poly-(C₂-C₄-alkylen)oxid und/oder Hydroxygruppen Poly(C₂-C₄-alkylen)oxid 1 : 1 bis 20 : 1 beträgt.

Beispiele für die bei dem erfindungsgemässen Verfahren gegebenenfalls eingesetzten Nanopartikel in Form von Schichtsilikaten sind Montmorillonit, Bentonit, Kaolinit, Muskovit, Hectorit, Fluorhectorit, Kanemit, Revidit, Grumantit, Illerit, Saponit, Beidelit, Nontronit, Stevensit, Laponit, Taneolit, Vermiculit, Halloysit, Volkonskoit, Magadit, Rectorit, Kenyait, Sauconit, Borfluorophlogopite und synthetische Smectite.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, die gegebenenfalls Maleinsäureanhydrid-Copolymere und/oder Nanopartikel enthalten, bevorzugt in Form von zylindrischen, linsenförmigen, pastillenförmigen oder kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,5 bis 8 mm bei der Herstellung der Aminoplastschmelzen eingesetzt.

Für die Herstellung der Schmelzen der Aminoplastpolykondensate vor Applizierung der aktinischen Strahlung sind kontinuierliche Knetter, bevorzugt Extruder mit Kurzkompressionsschnecken oder Dreizonenschnecken mit L/D = 20-40 geeignet. Bevorzugt werden 5-Zonen-Schnecken mit Einzugszone, Kompressionszone, Scherzone, Dekompressionszone und Homogenisierungszone. Schnecken mit Schnitttiefen von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5 sind bevorzugt geeignet. Besonders günstig ist die Zwischenschaltung von statischen Mischern oder Schmelzepumpen zwischen Zylinder und Düse.

Maleinsäureanhydrid-Copolymere und/oder Nanopartikel, insofern diese Komponenten nicht bereits bei der Konfektionierung der Aminoplast-

Polykondensate eingearbeitet wurden, können ebenfalls im kontinuierlichen Kneten der Schmelze der Aminoplastpolykondensate zugesetzt werden.

Die Verarbeitungstemperaturen der Licht aktivierbare Härter enthaltenden Aminoplast-Polykondensate aus der Schmelze sind durch das Temperaturintervall oberhalb des Schmelzpunkts der Aminoplast-Polykondensate und unterhalb der thermoinduzierten Zersetzungstemperatur der Licht aktivierbaren Härter festgelegt.

Es ist von Vorteil, für ein Aminoplast-Polykondensat einen Licht aktivierbaren Härter einzusetzen, dessen thermoinduzierte Zersetzungstemperatur mindestens 45 grd oberhalb der Schmelztemperatur des Aminoplast-Polykondensats liegt. Übliche Verweilzeiten im kontinuierlichen Kneten bei der Herstellung und Homogenisierung der Schmelze sind 2 bis 12 min.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten erfolgt die Härtung von Schichten aus Aminoplasten bevorzugt kontinuierlich durch Bestrahlung der auf bewegte Trägermaterialien aufgetragenen Schmelzeschicht des Aminoplastpolykondensats.

Das Aufbringen der Aminoplastschmelze auf das bewegte Trägermaterial kann mittels Breitschlitzdüse oder durch Aufsprühen erfolgen.

Beispiele für Trägermaterialien, auf die die Schmelzeschicht des Aminoplastpolykondensats bei dem erfindungsgemässen Verfahren für die nachfolgende Härtung durch Bestrahlung aufgebracht ist, sind Bahnen aus textilen Flächengebilden wie Vliese und Gewebe, Papier, Pappe oder Holzfurnier, oder Plattenmaterial aus Holz bzw. Sperrholz, Holzspanplatten, Holzfaserplatten oder Mehrschichtverbundplatten.

Dünne geschäumte Schichten auf den Trägermaterialien können hergestellt werden, wenn die Schmelzen der Aminoplast-Polykondensate gasabspaltende

Treibmittel wie Natriumhydrogencarbonat, Azodicarbonamid, Zitronensäure/Bicarbonat-Treibsysteme und/oder Cyanursäuretrihydrazid enthalten, oder in die Schmelze vor dem Austrag leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Isopentan, Propan und/oder Isobutan, oder Gase wie Stickstoff, Argon und/oder Kohlendioxid dosiert werden, wobei beim Austrag der Schmelze aus der Breitschlitzdüse eine Verschäumung der Schicht erfolgt.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Härtung von Aminoplasten erfolgt die Härtung von Fäden bzw. Faserfibrillen aus Aminoplasten bevorzugt kontinuierlich durch Bestrahlung der als viscose Schmelze ausgetragenen Fäden bzw. Faserfibrillen nach der Faserbildung.

Die Herstellung von Filamentgarnen nach dem erfindungsgemässen Verfahren kann in Kurzspinnanlagen durch Überführung der Licht aktivierbare Härter enthaltenden Schmelze der Aminoplastpolykondensate mittels Schmelzepumpe in das Kapillarwerkzeug, Extrusion der Fäden in den Blasschacht unter gleichzeitiger Applizierung von aktinischem Licht und Abzug der Fäden mit Hilfe schnelllaufender Galetten und Weiterverarbeitung in Nachfolgeeinrichtungen aus thermischer Nachhärtungskammer, Reckeinrichtung und Wickler erfolgen.

Faserfibrillen und Vliese nach dem erfindungsgemässen Verfahren können nach dem Melt-Blow-Verfahren durch Überführung der Licht aktivierbare Härter enthaltenden Schmelze der Aminoplastpolykondensate mittels Schmelzepumpe in das Kapillarwerkzeug, Extrusion der Fäden aus dem Kapillarwerkzeug in den Blasschacht unter Applizierung eines heissen Luftstroms um die Kapillardüsenöffnungen unter gleichzeitiger Bestrahlung mit aktinischem Licht hergestellt werden. Der Luftstrom verstreckt den geschmolzenen Faden unter gleichzeitiger Zerteilung in viele Einzelfäserchen mit Faserdurchmessern von 0,5 bis 12 μm . Eine Weiterverarbeitung der auf dem Siebtransportband abgelegten Faserfibrillen zu Vliesen kann durch Applikation von Thermobondier- oder Vernadelungsprozessen zur Erzielung der erforderlichen Festigkeit und Dimensionsstabilität erfolgen.

Erfindungsgemäss sind weiterhin Aminoplasterzeugnisse, bevorzugt textile Flächengebilde oder Beschichtungen, die nach dem vorbeschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Beispiele für textile Flächengebilde sind Brandschutz- und Hitzeschutzbekleidung, die Aminoplastfasern enthalten, Brandschutzdecken, temperaturbeständige Elektroisulationsgewebe, Filtereinsätze für heisse Gase und Filze für Papiermaschinen.

Beispiele für Beschichtungen sind Aminoplast-beschichtete textile Flächengebilde wie Vliese und Gewebe sowie Aminoplast-beschichtetes Papier, Pappe oder Holz furnier, oder beschichtetes Plattenmaterial aus Holz bzw. Sperrholz, Holzspanplatten, Holz faserplatten oder Mehrschichtverbundplatten.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert :

Als Belichtungsanlage für die Bestrahlung mit aktinischem Licht wurde ein Fusion UV-System Modell F600s mit Strahlerteil I 600-44, Lampenleistung 240 W/cm, 6000 W total, mit mikrowellengepulstem H-Strahler (Hg-Spektrum, Hauptemissionen 200-320 nm und 365 nm), elliptischer Reflektorgeometrie und Kühlung durch externes Gebläse eingesetzt.

Für die Ermittlung der Kraft für die dauerhafte Verformung beim Kratztest wurde die Oberfläche der gehärteten Harzschicht mit einer Nadel abgetastet, deren Belastung in 10 Belastungsschritten von 0 auf 40 mN erhöht wird. Ermittelt wird diejenige Kraft, bei der eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der gehärteten Harzschicht erfolgt.

Beispiel 1:

Als Melaminharz wird ein Polykondensat aus Melamin und Formaldehyd mit einem Verhältnis Melamin/Formaldehyd von 1:3 verwendet. Die Methylolgruppen des Melaminharzes sind überwiegend durch Methanol verethert, der Methoxygruppengehalt des Harzes beträgt 20 Masse%. Die Molmasse des Harzes beträgt rund 2000 g/mol.

Das veretherte Melaminharz wird mit 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5-triazin als Licht aktivierbarer Härter in der Schmelze bei 140°C homogenisiert und die schmelzflüssige Mischung mittels einer Rakel in einer Schichtdicke von 50 µm auf die Oberfläche einer auf 140°C vortemperierten Fichtenholzplatte (Dicke 10 mm) aufgebracht und die beschichtete Platte in der Belichtungsanlage bestrahlt. Die Platte wird dazu auf einem Förderband unter dem Strahler hindurchgeführt und mit einer Leistung von 1,4 W/cm² bei einer Sauerstoffkonzentration von 15 Vol.% und einer Temperatur von 140°C belichtet.

Man erhält eine klebfreie vollständig gehärtete Oberfläche. Beim Kratztest erfolgt eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der gehärteten Harzschicht erst bei einer angelegten Kraft von 28 mN. Im Vergleichsversuch tritt bei einer unbestrahlten beschichteten Platte unter gleichen Versuchsbedingungen bereits bei einer Kraft von 4 mN eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der Harzschicht ein.

Beispiel 2:

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1. Als Licht aktivierbarer Härter werden 2 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5-triazin eingesetzt. Die Belichtung mit einer Leistung von 1,0 W/cm² bei einer Sauerstoffkonzentration von 15 Vol.% und einer Temperatur von 140°C führt zu einer klebfreien vollständig gehärteten Oberfläche. Beim

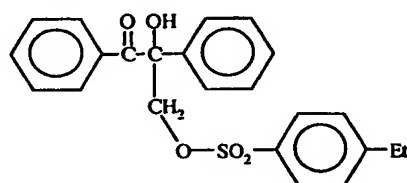
Kratztest wird ab einer Belastung von 32 mN eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der Harzschicht erreicht.

Beispiel 3:

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1. Bei einer herabgesetzten Sauerstoffkonzentration von 100 ppm werden bei gleicher Lichtleistung Ergebnisse wie in Beispiel 1 erhalten.

Beispiel 4:

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1. Als Licht-aktivierbarer Härter wird eine blockierte Sulfonsäure der Formel

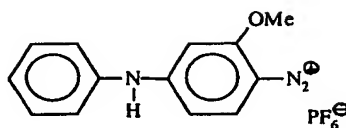


in einer Konzentration von 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, verwendet.

Die Schmelze des Harz-Härter Gemischs wird mit einer Schichtdicke von 50 μm auf eine auf 140°C vortemperierte Glasplatte (Dicke 6 mm) aufgebracht. Unter Bestrahlungsbedingungen wie in Beispiel 1 wird bereits bei einer Leistung von 0,5 W/cm^2 eine vollständig gehärtete Oberfläche erhalten. Im Kratztest wird ab einer Kraft von 30 mN eine dauerhafte Verformung der Oberfläche der Harzschicht beobachtet.

Beispiel 5:

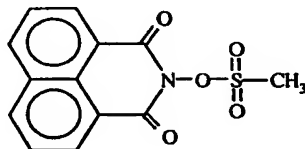
Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, als Licht-aktivierbarer Härter wird ein Diazoniumsalz der Formel



in einer Konzentration von 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, verwendet. Es wird eine vollständig gehärtete Oberfläche erhalten.

Beispiel 6:

Versuchsdurchführung wie in Beispiel 1, als Licht-aktivierbarer Härter wird eine blockierte Sulfonsäure der Formel



in einer Konzentration von 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, verwendet.

Die Schmelze des Harz-Härter Gemischs wird mit einer Schichtdicke von 50 µm auf eine auf 140°C vortemperierte Glasplatte (Dicke 6 mm) aufgebracht. Unter Bestrahlungsbedingungen wie in Beispiel 1 wird eine vollständig gehärtete Oberfläche erhalten.

Beispiel 7:

Als Melaminharz wird ein mit einem Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A (Simulsol BPLE, Seppic S.A., Frankreich) umgeethertes Melamin-Formaldehyd-Vorkondensat auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin eingesetzt. Die durch GPC ermittelte Molmasse beträgt 1800, der Gehalt an nichtumgesetztem Simulsol BPLE nach HPLC-Analyse (Lösung in THF, UV-

Detektion mit externem Standard) beträgt 14 Masse%. Der Anteil der $-OCH_3$ - Gruppen im umgeetherten Melaminharz (Ermittlung durch GC-Analyse nach Spaltung des Polytriazinethers mit Mineralsäure) beträgt 14,5 Masse%. Die Viskosität bei $140^\circ C$ liegt bei 800 Pa.s.

Die Umetherung des Melamin-Formaldehyd-Vorkondensats auf Basis 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin und weitere Kondensation findet bei $200^\circ C$ im Laborextruder GL 27 D44 mit Vacuumentgasung (Leistritz) bei einem Temperaturprofil von $100^\circ C/130^\circ C/130^\circ C/200^\circ C/200^\circ C/200^\circ C/200^\circ C/200^\circ C/200^\circ C/100^\circ C/100^\circ C$ und einer durchschnittlichen Verweilzeit von 2 bis 3 min statt. Die Extruderdrehzahl beträgt 150 min^{-1} . In die Einzugszone des Extruders werden 2,4,6-Tris-methoxymethylamino-1,3,5-triazin mit 1,38 kg/h und der Ethylenglycol-Diether von Bisphenol A mit 1,13 kg/h mittels Seitenstromdosierung gravimetrisch dosiert. Der aus dem Extruder austretende Strang des Polytriazinethers wird in einem Granulator geschnitten.

Das umgeetherte Melaminharz wird bei $130^\circ C$ mit 1 Masse%, bezogen auf das Melaminharz, 2-(4-Methoxyphenyl)-4,6-bis(trichlormethyl)-1,3,5-triazin als Licht-aktivierbarer Härter compoundiert. Der Compound wird im Extruder bei einer Massetemperatur von $150^\circ C$ aufgeschmolzen und über eine Spinnpumpe und Spinndüsen bei $145^\circ C$ zu Fäden versponnen. Die schmelzflüssigen hochviscosen Fäden werden bei $135^\circ C$ in der Belichtungsanlage mit einer Leistung von 1 W/cm^2 bestrahlt. Die so erhaltenen $35 \text{ }\mu\text{m}$ starken Fasern lassen sich klebefrei aufwickeln, wohingegen unbelichtete Fasern sehr rasch verkleben.

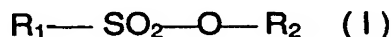
Patentansprüche

1. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten, dadurch gekennzeichnet, dass Schichten mit Schichtdicken bis 300 µm oder Fäden bzw. Faserfibrille mit einem Durchmesser bis 300 µm aus

a) 95 bis 99,95 Masse% lösungsmittelfreien schmelzbaren Aminoplastpolykondensaten mit Molmassen von 300 bis 300000

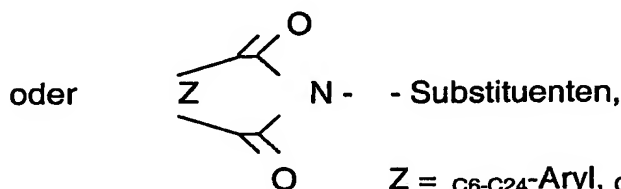
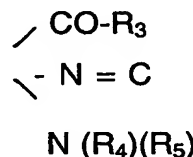
b) 5 bis 0,05 Masse% durch aktinisches Licht aktivierbare Härter, bestehend aus

b1) Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel (I)



R_1 = unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, Biphenyl oder Alkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl, Substituenten,



$Z = C_6-C_{24}$ -Aryl, C_2-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl, C_7-C_8 -Bicycloalkenyl,

wobei

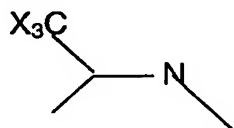
R_3 = nichtsubstituiertes oder substituiertes Alkyl oder Aryl,

R_4 = H, C_1-C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2-C_9 -Alkanoyl oder Benzyl,

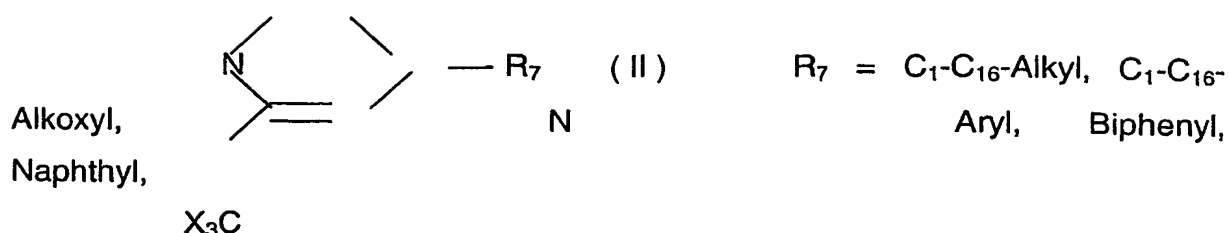
R_5 = H, C_1-C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann,

b2) Halogen-substituierten Triazinderivaten der allgemeinen Formel (II)



$X = Cl, Br$



und/oder

b3) Oniumsalzen vom Typ Aryldiazoniumsalze, Diarylhaloniumsalze, Triarylsulfoniumsalze, Triarylselenoniumsalze und/oder N-Alkoxy-pyridiniumsalze,

und gegebenenfalls

- c) 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, nichtmodifizierte und/oder modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, und/oder
- d) 0,1 bis 5 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, Nanopartikel in Form von Schichtsilikaten, hydrophilen oder hydrophoben synthetischen Kieselsäuren, Calciumcarbonat oder Metalloxiden vom Typ ZnO, SnO, Al_2O_3 oder TiO_2

durch Bestrahlung mit aktinischem Licht bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Aminoplastpolykondensats und der thermoinduzierten Zersetzungstemperatur der Licht aktivierbaren Härter gehärtet, und gegebenenfalls einer thermischen Nachhärtung unterhalb $250^\circ C$ unterzogen werden.

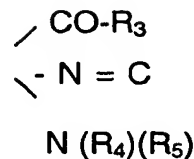
2. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel



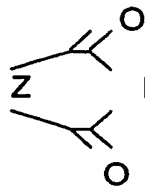
blockierte Sulfonsäuren sind, in denen die Substituenten

$R_1 =$ unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1-C_4 -Halogenalkyl, C_1-C_{16} -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl- oder Nitro- substituiertes C_6-C_{10} -Aryl oder C_7-C_{12} -Arylalkyl,

R_2 = 4-Nitrobenzyl, Pentafluorbenzyl,
Substituenten,



oder



N - - Substituenten,

Z = c_6 - c_{24} -Aryl, c_2 - c_4 -Alkyl, c_2 - c_4 -Alkenyl,
 c_7 - c_8 -Bicycloalkenyl,

wobei

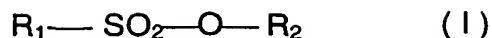
R_3 = C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl und/oder C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy, Phenoxy oder H_2N -CO-NH-, -CN, C_2 - C_5 -Alkyl, Benzoyl, C_2 - C_5 -Alkoxycarbonyl, Phenoxy-carbonyl, Morpholino-, Piperidino-, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_{16} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkyl-CO-NH-, Phenyl-CO-NH-, Benzoyl oder Nitro- substituiertes C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{12} -Arylalkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_5 - C_8 -Cycloalkoxy-, Phenoxy-, oder H_2N -CO-NH-,

R_4 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl, Phenyl, C_2 - C_9 -Alkanoyl oder Benzyl

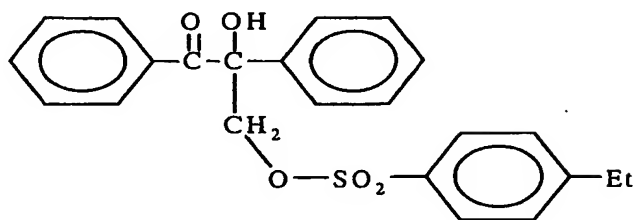
R_5 = H, C_1 - C_{12} -Alkyl oder Cyclohexyl,

oder R_3 und R_4 oder R_5 zusammen mit den Atomen, an die sie gebunden sind, einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden, der durch 1 oder 2 Benzoreste anelliert sein kann.

- Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Säurebildner vom Typ blockierte Sulfonsäure der allgemeinen Formel

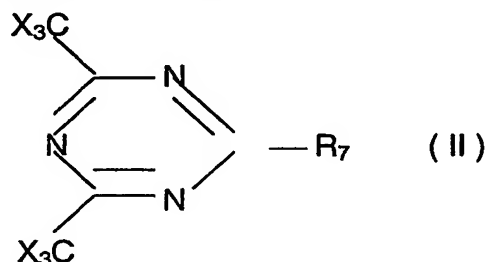


eine blockierte Sulfonsäure der Struktur



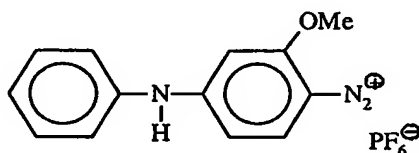
ist.

4. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säurebildner vom Typ Halogen-substituierte Triazinderivate der allgemeinen Formel (II)



Halogen-substituierte Triazinderivate sind, bei denen
X = Cl und R₇ = p-Methoxyphenyl bedeuten.

5. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Oniumsalz ein Oniumsalz der Formel

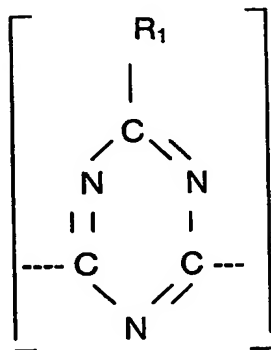


ist.

6. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminoplastpolykondensate Polykondensate von Melaminharzen, Harnstoffharzen, Cyanamidharzen, Dicyandiamidharzen, Sulfonamidharzen und/oder Guanaminharzen sind.

7. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polykondensate von Melaminharzen Mischungen aus schmelzbaren 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern sind,

wobei in den Polytriazinethern die Triazinsegmente



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
Phthalimido-.

Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl,$ $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$
 $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-NH-, -NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-$
 $NH-,$
 $-NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH-, -NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-,$

$R_2 = H, C_1-C_7 - Alkyl;$

$R_3 = C_1-C_{18} - Alkyl, H;$

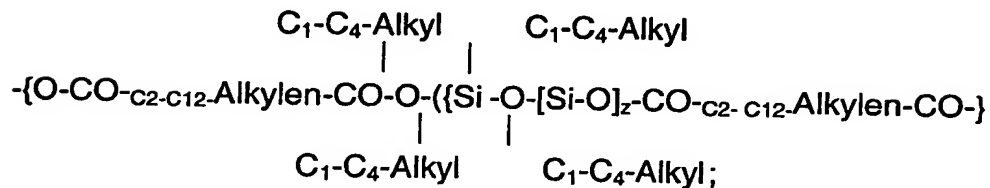
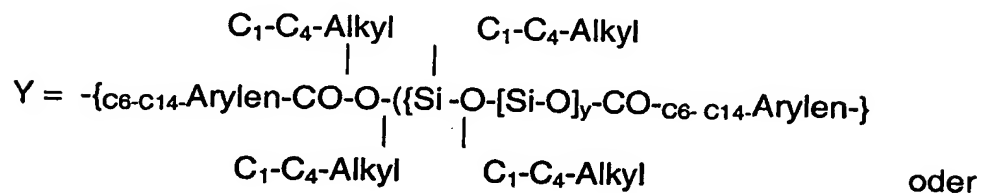
$R_4 = C_2-C_{18}-Alkylen, -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-$
 $CH_2-CH_2-]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r-$,

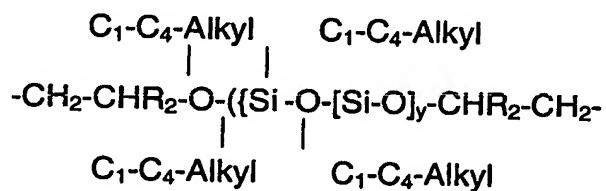
bei denen

$X = \{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}\text{-Arylen-}CO-O-(CH_2)_{2-8}\}$ oder
 $\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}\text{-Alkyl-}CO-O-(CH_2)_{2-8}\};$



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_2 = H$; $C_1-C_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylnoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- C_2-C_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2-C_8 -Diolen vom Typ

$-C_2-C_8\text{-Alkyl-}O-C_6-C_{18}\text{-Arylen-}O-C_2-C_8\text{-Alkyl-}$ Sequenzen;

durch Brückenglieder $-NH-CHR_2-NH-$ oder $-NH-CHR_2-O-R_4-O-CHR_2-NH-$ und
 $-NH-CHR_2-NH-$ sowie gegebenenfalls $-NH-CHR_2-O-CHR_2-NH-$, $-NH-CHR_2-$

O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- bzw. -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH- zu 4- bis 1000-Kern-Polytriazinethern mit linearer und/oder verzweigter Struktur verknüpft sind,

wobei in den Polytriazinethern das Molverhältnis der Substituenten R₃ : R₄ = 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt, und der Anteil der Verknüpfungen der Triazinsegmente durch Brückenglieder -NH-CHR₃-O-R₄-O-CHR₃-NH- 5 bis 95 Mol% beträgt.

8. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung von Schichten aus Aminoplasten kontinuierlich durch Bestrahlung der auf bewegte Trägermaterialien aufgetragenen Schmelzeschicht des Aminoplastpolykondensats erfolgt.
9. Verfahren zur Härtung von Aminoplasten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Härtung von Fäden bzw. Faserfibrillen aus Aminoplasten kontinuierlich durch Bestrahlung der als viscose Schmelze ausgetragenen Fäden bzw. Faserfibrillen nach der Faserbildung erfolgt.
10. Aminoplastherzeugnisse, bevorzugt textile Flächengebilde oder Beschichtungen, hergestellt nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.

Zusammenfassung

In einem Verfahren zur Härtung von Aminoplasten werden Schichten mit Schichtdicken bis 300 μm oder Fäden bzw. Faserfibrille mit einem Durchmesser bis 300 μm , die aus

- a) 95 bis 99,95 Masse% Lösungsmittelfreien schmelzbaren Aminoplastpolykondensaten mit Molmassen von 300 bis 300000
- b) 5 bis 0,05 Masse% durch aktinisches Licht aktivierbare Härter, bestehend aus
Säurebildnern vom Typ blockierte Sulfonsäure, Halogen-substituierten Triazinderivaten und/oder Oniumsalzen, und gegebenenfalls
- c) 1 bis 20 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, nichtmodifizierte und/oder modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere, und/oder
- d) 0,1 bis 5 Masse%, bezogen auf die schmelzbaren Aminoplastpolykondensate, Nanopartikel

bestehen, durch Bestrahlung mit aktinischem Licht bei einer Temperatur zwischen dem Schmelzpunkt des Aminoplastpolykondensats und der thermoinduzierten Zersetzungstemperatur der Licht aktivierbaren Härter gehärtet.

Nach dem Verfahren können bevorzugt textile Flächengebilde oder Beschichtungen hergestellt werden.